



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 27 960 A 1**

⑤① Int. Cl.⁸:
B01 J 20/34
B 01 D 53/02

②① Aktenzeichen: 195 27 960.3
②② Anmeldetag: 29. 7. 95
②③ Offenlegungstag: 30. 1. 97

DE 195 27 960 A 1

⑦① Anmelder:
Messer Griesheim GmbH, 60314 Frankfurt, DE

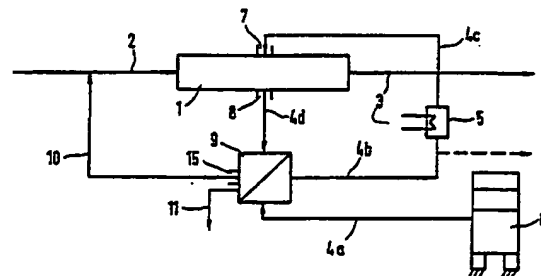
⑦② Erfinder:
Grabhorn, Hermann, Dr., 40470 Düsseldorf, DE;
Herzog, Friedhelm, Dr., 47799 Krefeld, DE;
Schulte-Rewinkel, Martin, 47877 Willich, DE;
Thorwarth, Ulrich, 47807 Krefeld, DE

⑥⑥ Entgegenhaltungen:
DE 29 36 873 C2
DE 43 39 667 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren und Vorrichtung zur Desorption von Adsorbern oder Adsorptionsanlagen

⑤⑦ Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und einer für die Durchführung des Verfahrens geeigneten Vorrichtung wird ein Adsorber (1) mit vorzugsweise Stickstoffgas, welches aus einem flüssig Stickstoff-Vorrat bezogen und erhitzt wird, desorbiert. Der beladene Stickstoff wird zum Auskondensieren der desorbierten Schadstoffe in eine Kryoanlage eingeführt, die mit dem flüssigen Stickstoff betrieben wird (Figur 2).



DE 195 27 960 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 98 602 065/457

7/25

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Desorption von Adsorbieren oder Adsorptionsanlagen nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie eine für die Durchführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung.

Abgase, die mit Schadstoffen beladen sind, werden zur Reinigung Adsorptionsanlagen zugeführt, in denen ihnen die Schadstoffe entzogen werden. Sind die Adsorptionskapazitäten des Adsorptionsmittels ausgeschöpft, so muß es durch Desorption regeneriert werden. Dies geschieht, indem es mit einem Strom eines Desorptionsgases beaufschlagt wird. Als Desorptionsgase finden sowohl Wasserdampf als auch heißes Stickstoffgas Verwendung. Nach der Desorption werden die Desorptionsgase durch Kondensation und/oder Ausfrieren von ihrer Schadstoffbeladung befreit. Dies geschieht nach dem Stand der Technik in konventionellen Kühlern, die als Einzelanlagen betrieben werden. Der Betrieb dieser Kühler ist kostenaufwendig und erfordert gesonderte Kühltrennkreisläufe.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu schaffen, mit denen das Abtrennen der Schadstoffe aus dem Desorptionsgas ohne aufwendige Kühltrennkreisläufe auf eine kostengünstige Weise möglich ist.

Ausgehend von dem im Oberbegriff des Anspruchs 1 berücksichtigten Stand der Technik ist die Aufgabe erfindungsgemäß gelöst mit den im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen Merkmalen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und der Vorrichtung ist es nunmehr möglich, das Desorptionsgas, vorzugsweise Stickstoff, der tiefkalt und vorzugsweise verflüssigt bereitgestellt wird, auf wirtschaftliche Weise doppelt zu nutzen, indem es als Kälteüberträger zur Abtrennung der Schadstoffe eingesetzt wird.

Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen angegeben.

Die Zeichnungen zeigen Vorrichtungen für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in schematischer Form.

Es zeigt:

Fig. 1 Eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens

Fig. 2 Eine Abwandlung der Vorrichtung in Fig. 1, bei der das Desorptionsgas nach der Abtrennung der Schadstoffe der Adsorptionsanlage wieder zugeführt wird.

Fig. 3 Eine Ausführungsform, bei der der zur Desorption und Abtrennung der Schadstoffe verwendete Stickstoff im wesentlichen in einem geschlossenen Kreislauf geführt wird.

Fig. 4 Eine Vorrichtung, bei der das den Adsorber verlassende, mit Schadstoffen beaufschlagte Desorptionsmittel durch direkten Kontakt ohne Wärmeaustauschflächen mit dem kalten Desorptionsmittel gekühlt wird.

Fig. 1 zeigt einen Adsorber 1 mit einer Eingangsleitung 2 für Gas, das mit Schadstoffen beladen ist und einer Ausgangsleitung 3 für das gereinigte Gas. Der Adsorber 1 ist über eine Leitung 4b, 4c mit einem Erhitzer 5 verbunden, der mit Stickstoff als Desorptionsgas gespeist wird, welches aus einem Vorratsbehälter 6 über die Leitung 4a bezogen wird. Der Adsorber 1 weist Eingangsstutzen 7 und Ausgangsstutzen 8 für die Leitungen 4c bzw. 4d auf. Die Leitung 4a bzw. 4d ist hinter dem Vorratsbehälter 6 und hinter dem Adsorber 1 mit den Wärmeaustauschkammern eines Wärmeaustau-

schers 9 verbunden, der an der Ausgangsseite für das Desorptionsgas einen Austrittsstutzen 15 mit einer Leitung 10 aufweist, welche das von Schadstoffen befreite Gas der Umgebung zuführt. Der Wärmeaustauscher 9 besitzt einen Kondensatablaß 11.

Bei der Vorrichtung gemäß Fig. 2 sind denselben Vorrichtungsmerkmalen die gleichen Bezugszeichen zugeordnet. In ihr mündet die Leitung 10 in die Eingangsleitung 2 für das zu reinigende Gas.

In der Vorrichtung der Fig. 3 befinden sich in der Leitung 10 ein Erhitzer 12 und ein Gebläse 13 anstelle des Erhitzers 5 in Leitung 4b und 4c in Fig. 1 und 2, welche bei dieser Ausführungsform als Leitung 4e in den Eingangsstutzen 7 und durch eine Abzweigung, die ohne Bezugszeichen gestrichelt dargestellt ist, in die Leitung 10 mündet. An dem Adsorber 1 ist ein Ventil 14 angebracht.

In Fig. 4 ist der Wärmeaustauscher 9 so abgebildet, daß das mit Schadstoffen beladene Desorptionsgas mit dem frischen, durch die Leitung 4a einströmenden Desorptionsgas direkt in Kontakt gebracht wird, wobei die Schadstoffe abgetrennt werden. Von der Leitung 4b, welche über den Erhitzer 5, das Gebläse 13 und die Leitung 4c mit dem Eingangsstutzen 7 in Verbindung steht, zweigt sich die Leitung 10 ab, welche durch eine Gabelung sowohl in die Eingangsleitung 2 als auch in die Umgebung münden kann. Mündet die Leitung 10 in die Umgebung, so handelt es sich um eine Vorrichtung analog Fig. 1 mündet sie in die Eingangsleitung 2 so handelt es sich um eine Ausführungsform gemäß Fig. 2.

Bei Betrieb der Vorrichtung gemäß Fig. 1 wird das zu reinigende Gas in den Adsorber 1 eingeleitet. Hierbei werden die Schadstoffe an der Adsorptionsmasse, die in der Zeichnung nicht dargestellt ist, adsorbiert. Ist die Adsorptionsmasse beladen, so wird die Desorptionsphase eingeleitet, indem aus dem Vorratsbehälter 6 flüssiger Stickstoff entnommen wird, der über die Leitung 4a den Wärmeaustauscher 9 passiert, wo er mindestens teilweise verdampft, und durch den Erhitzer 5 temperiert wird. Die Temperierung muß dabei auf eine Temperatur erfolgen die dazu geeignet ist, die adsorbierten Schadstoffe mit dem Stickstoffstrom von dem Adsorber abzutragen. Sie kann daher in Abhängigkeit von der Art der Schadstoffe unterschiedlich sein.

Der temperierte Stickstoff gelangt durch die Leitung 4c und den Eingangsstutzen 7 in den Adsorber 1, der während der Desorptionsphase für den Durchfluß des zu reinigenden Gases geschlossen ist und verläßt ihn in beladenem Zustand durch den Ausgangsstutzen 8, von dem aus er dem Wärmeaustauscher 9 zugeführt wird.

Im Wärmeaustauscher 9 findet die Abtrennung der Schadstoffe aus dem beladenen Desorptionsgas statt, die durch Kondensation und/oder Ausfrieren erfolgt. Als Wärmeaustauscher im Sinne der Erfindung ist jede beliebige Vorrichtung zu verstehen, die es ermöglicht, unter Nutzung des Kälteinhaltes des zur Desorption verwendeten, noch nicht erhitzten Desorptionsmittels, eine Trennung der Schadstoffe aus dem Desorptionsgas herbeizuführen. Als Desorptionsgas kommen in der Regel nicht brennbare, tiefkalte verflüssigte Gase wie z. B. Stickstoff in Betracht. Es können jedoch auch andere Desorptionsmittel wie z. B. Argon oder Helium eingesetzt werden, die die thermodynamischen Voraussetzungen mitbringen, so daß der Wärmeaustauscher 9 in der Regel als Kryoplanlage betrieben wird. Jedoch müssen die tiefkalten Desorptionsmittel, die hier als Kühlmittel Verwendung finden, nicht in flüssigem Zustand eingesetzt werden. Das von Schadstoffen befreite De-

sorptionsgas kann den Wärmeaustauscher 9 durch die Leitung 10 verlassen und wird der Umgebung zugeführt. Das Kondensat verläßt den Wärmeaustauscher 9 durch den Kondensatablaß 11. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden in der Regel mehrere Adsorber im Wechselbetrieb gefahren und alternierend desorbiert.

Jedoch kann die Vorrichtung der Fig. 1 bei diskontinuierlich anfallendem Abluftstrom auch mit einem einsträngigem Adsorber 1 ausgeführt sein. Voraussetzung hierfür ist, daß beim Austritt aus der Kryoanlage die Beladung des Desorptionsgases den erforderlichen Emissionsgrenzwerten entspricht.

Bei der in Fig. 2 gezeigten Variante wird das Desorptionsgas der Eingangsleitung 2 nach dem Verlassen des Wärmeaustauschers 9 über die Leitung 10 wieder zugeführt. An die Restbeladung des Desorptionsgases am Austritt des Wärmeaustauschers 9 sind dabei in der Regel erheblich geringere Anforderungen zu stellen als bei der Ausführungsform der Fig. 1. Die Adsorptionsanlage muß allerdings stets als Mehrfachanlage, also mindestens zweisträngiges oder als kontinuierlich arbeitendes System ausgeführt sein.

Fig. 3 zeigt eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einer Rückführung des abgereicherten Desorptionsgases zur Adsorptionsanlage und Führung des Desorptionsgases im Kreislauf. Ist die Adsorptionsmasse des Adsorbers 1 beladen, so werden die Eingangsleitung 2 und die Ausgangsleitung 3 für den Durchfluß von mit Schadstoffen beladenem Abgas verschlossen und der Desorptionskreislauf aktiviert. Hierzu wird die Leitung 10 soweit mit gasförmigem Stickstoff durchflutet, daß ausreichende Mengen an Stickstoff zur Desorption zur Verfügung stehen.

In dem Kreislauf wird der Stickstoff durch ein Gebläse 13, an dessen Stelle auch eine Pumpe treten kann, komprimiert, einem Erhitzer 12 zugeführt und durch die Leitung 10 in den Adsorber eingeleitet, in dem die Desorption stattfindet. Nach der Desorption verläßt der Stickstoff durch den Ausgangsstutzen 8 und das Teilstück der Leitung 4 den Adsorber 1 und gelangt in den Wärmeaustauscher 9, welcher durch Einspeisung von flüssigem Stickstoff aus dem Vorratsbehälter 6 betrieben wird. Der beim Wärmeaustausch im Wärmeaustauscher 9 verdampfte Stickstoff wird einerseits zur Kompensation von Stickstoffverlusten im eben aufgeführten Kreislauf verwendet, in dem er entweder direkt dem Adsorber 1 oder der Leitung 10 zugeführt wird oder er wird über die gestrichelt dargestellte Leitung ohne Bezugszeichen von der Leitung 4 in die Umgebung abge-

geben oder einer weiteren Verwendung zugeführt. Geringfügige Stickstoffverluste kommen dadurch zustande, daß das Kreislaufsystem wegen Druck- und Temperaturänderung nicht vollständig geschlossen ausgeführt werden kann. Weiterhin wird beim Beginn jedes Desorptionsvorgangs Inter gas benötigt. Umgekehrt kann sich im Adsorber 1 aufbauender Druck über den Druckablaß 14 abgebaut werden. Das Kondensat verläßt den Wärmeaustauscher 9 durch den Kondensatablaß 11. Die Vorrichtungen nach Fig. 3 können ein- und mehrsträngig sowie kontinuierlich arbeitend aufgebaut sein. Es ist auch denkbar, daß nur die Adsorptionsanlage mehrsträngig ist und daß mit einer Desorptionsvorrichtung alle Stränge wechselweise regeneriert werden.

Die Ausführungsform in Fig. 4 ähnelt im wesentlichen der Vorrichtung in Fig. 1 und 2. In ihr gelangt flüssiger Stickstoff als Desorptionsmittel über die Leitung 4 aus dem Vorratsbehälter 6 in einen Wärmeaustauscher 9,

der als Kühler ausgelegt ist, in welchem das beladene Desorptionsmittel durch Durchmischung mit dem aus dem Vorratsbehälter 6 eintretenden, frischen Desorptionsmittel direkt gekühlt wird. Das Desorptionsmittel kann auch aus der Gasphase des Vorratsbehälters 6 bezogen werden. Als Stickstoffquelle kommt auch eine Druck-Wechsel-Adsorptionsanlage in Verbindung mit einem Kaltgasmischer in Frage.

Durch den direkten Kontakt des beladenen Desorptionsmittels mit dem frischen Desorptionsmittel kondensieren die Schadstoffe aus und können am Kondensatablaß 11 flüssig abgetrennt werden.

Ein Teilstrom des den Wärmeaustauscher 9 verlassenden Gases wird über das Gebläse 13 und den Erhitzer 5 über die Leitung 4c dem Adsorber 1 in der Desorptionsphase als Desorptionsmittel zugeführt.

Der Reststrom wird entweder ins Freie geleitet oder dem Abgasstrom in Eingangsleitung 2 beigemischt. Es ist auch denkbar, daß die Kühlung des Desorptionsgases, welches den Adsorber 1 verläßt teilweise durch direkte Kühlung mittels direkten Gasphasenkontakt und teilweise durch indirekte Kühlung erfolgt.

Die Adsorptionsanlage muß bei dieser Ausführungsform als Mehrfachanlage, also mindestens zweisträngig oder als kontinuierlich arbeitendes System ausgeführt sein. Erfolgt die Einleitung in Leitung 2, so arbeitet die Vorrichtung als Einfachanlage.

Bei den in den Fig. 1 bis 4 beschriebenen Beispielen befinden sich die Eintrittsstutzen 7 und Austrittsstutzen 8 in einer Anordnung deren Verbindungslinie senkrecht zum Abgasstrom steht. Genauso ist es jedoch möglich, den Eintrittsstutzen 7 in der Ausgangsleitung 3 und den Ausgangsstutzen 8 in die Eingangsleitung 2 zu integrieren. Die Strömung des Desorptionsmittels erfolgt somit in Gegenrichtung zum zu reinigendem Gas.

Bei allen Varianten kann überschüssiger gasförmiger Stickstoff anfallen. Dieser ist, sofern er von den Adsorbern abgezogen wird, für andere Zwecke nutzbar.

So kann er beispielsweise für Inertisierungszwecke anderer Verfahren verwendet werden. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es nun möglich, den zur Desorption verwendeten Stickstoff oder andere hochwertige zur Desorption geeignete Gase besonders wirtschaftlich zu nutzen. Ein Auskondensieren bzw. Ausfrieren der Schadstoffe aus dem beladenen Desorptionsgas kann durch Einbeziehung der tiefen Kälte des flüssigen Gases besonders effektiv erfolgen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Desorption von Adsorbern (1) oder Adsorptionsanlagen, bei dem temperiertes, gasförmiges Desorptionsmittel über das Adsorptionsmaterial geleitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß das gasförmige Desorptionsmittel durch Verdampfen aus einem tiefkalten Flüssig-Desorptionsmittel-Vorrat bezogen, durch Erhitzen temperiert, daraufhin den Adsorbern (1) zur Desorption zugeführt, und beim Verlassen der Adsorptionsanlage zur Abtrennung der Beladung einem Wärmeaustauscher (9) zugeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das den Wärmeaustauscher (9) verlassende gasförmige Desorptionsmittel den Adsorbern (1) der Adsorptionsanlage zugeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das gasförmige Desorptionsmittel in einem Kreisprozeß geführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß das den Wärmeaustauscher (9) verlassende gasförmige Desorptionsmittel in den zur Desorption in die Adsorptionsanlage zugeführten beladenen Gasstrom eingeleitet wird. 5

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der in der Adsorptionsanlage entstehende Druck durch ein Ventil (14) entspannt und Verluste an gasförmigem Desorptionsmittel aus dem Vorrat an flüssigem Desorptionsmittel (6) kompensiert werden. 10

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das gasförmige Desorptionsmittel einer kontinuierlich arbeitenden Adsorptionsanlage zugeführt wird. 15

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das gasförmige Desorptionsmittel mindestens 2 Adsorbern zugeführt wird, die alternierend beaufschlagt werden. 20

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Desorptionsmittel Stickstoff eingesetzt wird.

9. Vorrichtung mit mindestens einem Adsorber (1), mindestens einer Eingangsleitung (2) und mindestens einer Ausgangsleitung (3) für das zu reinigende Gas mindestens einem Eintrittsstutzen (7) und mindestens einem Austrittsstutzen (8) für gasförmiges Desorptionsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß der Adsorber (1) über den Austrittsstutzen (8) mittels einer Leitung (4d, 4a) über einen Wärmetauscher (9) an einen Vorratsbehälter (6) für das Desorptionsmittel angeschlossen ist. 25 30

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmetauscher (9) einen Austrittsstutzen (15) für das gasförmige Desorptionsmittel aufweist, welcher an eine Leitung (10) zur Rückführung des gereinigten Desorptionsmittels in die Adsorptionsanlage (1) angeschlossen ist. 35

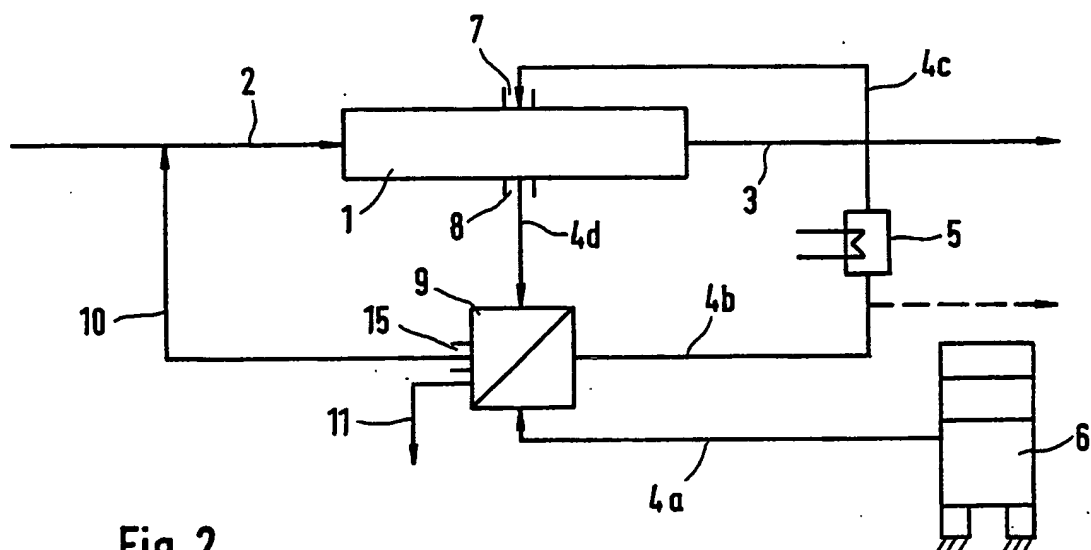
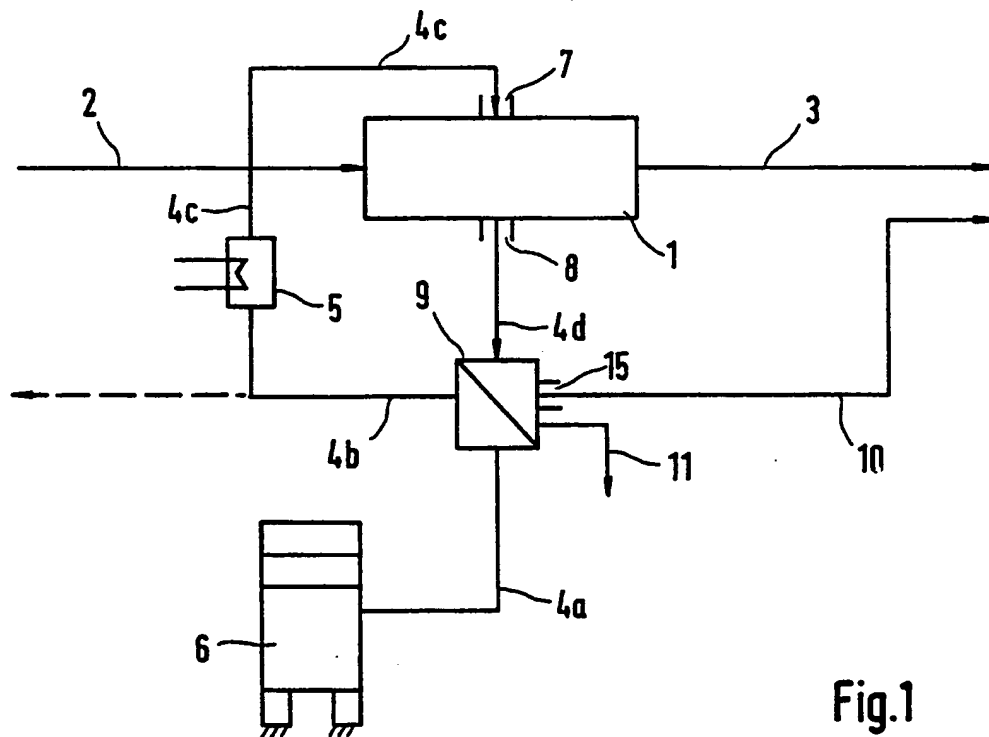
11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß in der Leitung (4b, 4c) zwischen dem Wärmetauscher (9) und dem Eingangsstutzen (7) für verdampftes Desorptionsmittel aus dem Vorratsbehälter (6) ein Erhitzer (5) angeordnet ist. 40 45

12. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß in der Leitung (10) ein Kompressor (13) und ein Erhitzer (12) angeordnet sind, welche mit der Leitung (4d) und dem Wärmetauscher (9) ein geschlossenes System bilden. 50

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Vorrat an flüssigen Desorptionsmittel über den Wärmetauscher (9) und die Leitung (4b, 4c, 4e) mit dem Eingangsstutzen (7) und/oder der Leitung (10) verbunden ist. 55

14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Adsorptionsanlage (1) ein Ventil (14) zum Abströmen von überschüssigem Desorptionsmittel aufweist. 60

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen



602 065/457

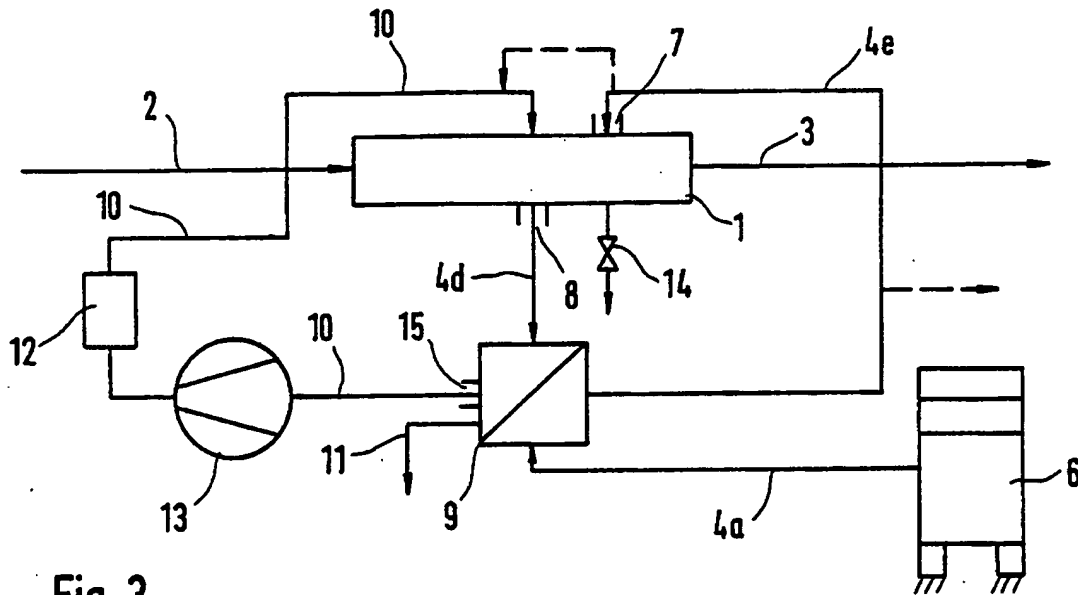


Fig. 3

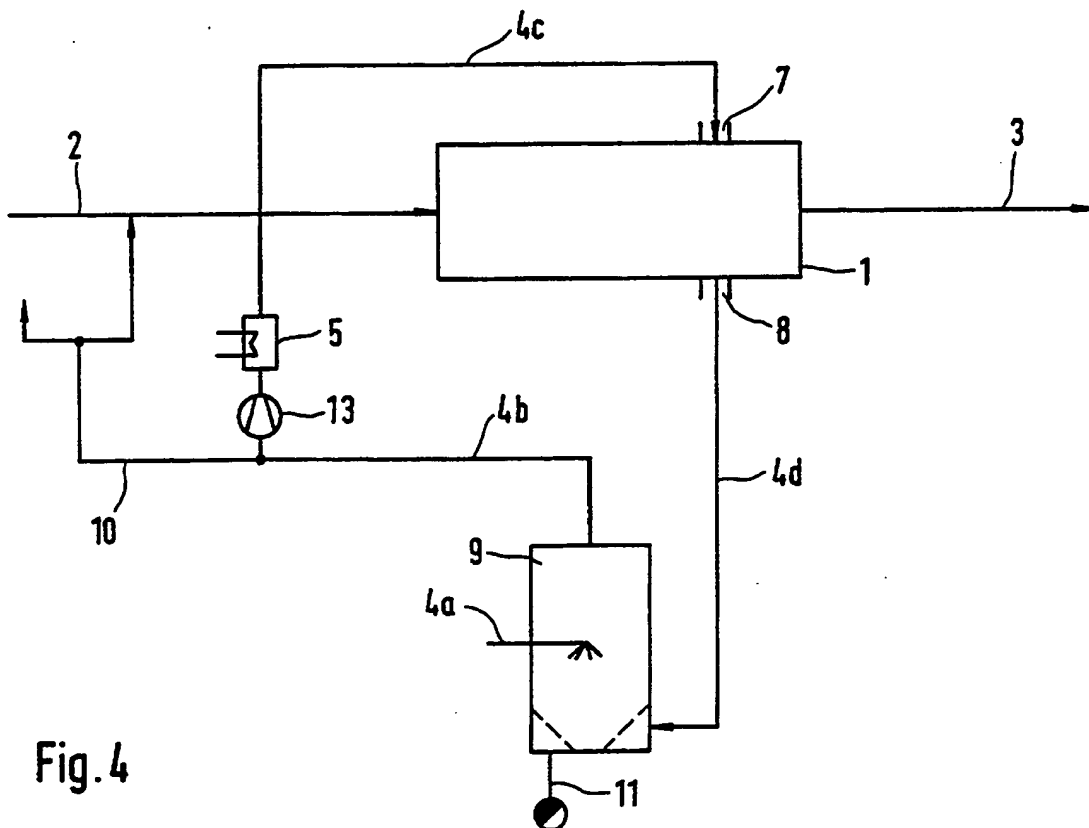


Fig. 4